

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-334369

(43)Date of publication of application : 20.11.1992

(51)Int.Cl.

C07D213/20
B41M 5/26
C07D215/10
C07D233/60
C07D235/08
C07D263/32
C07D263/56
C07D263/62
C07D277/22
C07D277/64
C07D293/06
C07D293/12
C07D401/06
C07D401/14
C07D413/06
C07D413/14
C07D417/06
C07D417/14
C07D421/06
C09B 23/00
G03C 1/14
G03C 1/22

(21)Application number : 03-128249

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.1991

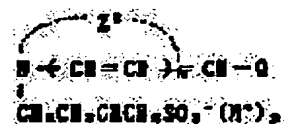
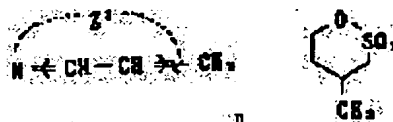
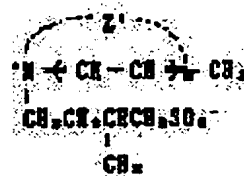
(72)Inventor : OKAZAKI MASAKI
KATO TAKASHI
FUJIWARA TOSHINORI
IKEGAWA AKIHIKO
NISHIGAKI JUNJI
KAWADA KEN

(54) QUATERNARY SALT COMPOUND, METHINE COMPOUND AND PRODUCTION OF METHINE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound useful as an intermediate for production of new compound useful for coloring agent, etc.

CONSTITUTION: A compound expressed by formula I (Z1 is atom group necessary to form 5- to 6-membered nitrogen-containing heterocycle; n is 0-1). The compound is obtained by reacting a compound expressed by formula II with a compound expressed by formula III using a solvent such as N,N-dimethylformamide or DMSO. A new compound expressed by formula IV (Z2 is same as Z1; Q is group necessary to form methine compound; M+ is monovalent cation; m is 0 or 1; p is 0 or 1) is obtained from the compound expressed by formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-334369

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 213/20		6701-4C		
B 4 1 M 5/26				
C 0 7 D 215/10		7019-4C		
233/60	1 0 2	7252-4C		
		8305-2H		
			B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数3(全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-128249

(22) 出願日 平成3年(1991)5月2日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 岡崎 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 加藤 隆志

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

最終頁に続く

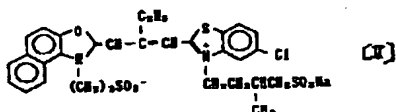
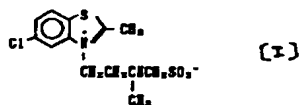
(54) 【発明の名称】 四級塩化合物、メチン化合物およびメチン化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

な新規のメチン化合物を提供できる。

【目的】 新規なスルホアルキル基を有するメチン化合物およびその原料となる四級塩化合物を提供すること。更に該メチン化合物の製造方法を提供すること。

【構成】 4-スルホ-3-メチルブチル基を有する四級塩化合物(例えば式〔I〕の化合物)およびメチン化合物(例えば式〔I I〕の化合物)。更に、該メチン化合物の製造方法。



【効果】 着色剤、光吸収剤、光ディスク用色素、ハロゲン化銀写真あるいは電子写真の分光増感色素として有用

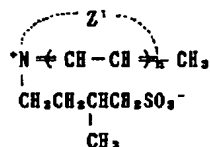
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表わされる四級塩化合物

一般式 (I)

【化1】

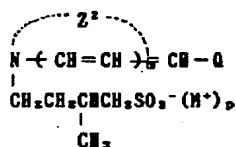


式中、Z¹ は5ないし6員含窒素複素環を形成するに必要な原子群を表わし、nは0ないし1を表わす。

【請求項2】 下記一般式 (II) で表わされるメチン化合物

一般式 (II)

【化2】



式中、Z² は5ないし6員含窒素複素環を形成するに必要な原子群を表わし、Qはメチン化合物を形成するに必要な基を表わす。M⁺ は1価の陽イオンを表わし、mは0又は1を表わす。pは0又は1を表わす。

【請求項3】 前記一般式 (I) を原料とする、前記一般式 (II) の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は着色剤、光吸収剤、光ディスク用色素、ハロゲン化銀写真や電子写真の分光増感色素、更には医薬として有用なメチン化合物およびその原料となる四級塩化合物さらにそれを用いたメチン化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 可視域の光を吸収する化合物は、その吸収した光の波長に応じて様々な色を呈することになる。これらの化合物は色素あるいは染料と称せられ、各種材料の着色に用いられる他、より高度な利用方法として高密度情報記録材料である光ディスク用色素や画像情報記録材料であるハロゲン化銀写真や電子写真の分光増感色素やフィルター用色素として用いられている。また近年ではフォトセラピーなどの医薬としても注目されるようになっている。

【0003】 これらの用途に用いられる色素は、まず溶液とした後所望の状態を形成するよう加工されることが多く、溶解性の優れていることが求められる。また、光ディスク用色素や分光増感色素として用いられる場合には、固体状態や吸着状態となるため、溶液状態とは異なり分子集合体としての性質が性能に大きく関与するように

2

なる。これら溶解性や、分子集合体の形成には分子の僅かな構造の変化が著しい影響を与えることも珍しいことではない。

【0004】 メチン化合物においては、スルホアルキル基を有する複素環を部分構造としているものがよく知られている。スルホアルキル基としては、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホペンチル基が良く知られている。特にハロゲン化銀写真の分光増感色素においては、これらのスルホアルキル基の僅かな違いが性能に大きな影響を与えることが知られている。それらの違いは例えば吸着性、会合体の形成能などに影響を及ぼす。従って、更に新たなスルホアルキル基を開発することはメチン化合物の性質により多様性を賦与できることになり、大いに期待されることである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 すなわち、本発明の目的は新規なスルホアルキル基を有するメチン化合物を提供することであり、同時に該メチン化合物の原料となる四級塩化合物および該メチン化合物の製造方法を提供することにある。

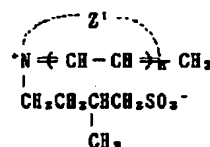
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は鋭意研究を重ねた結果、一般式 (I) で表わされる化合物を原料とし、一般式 (II) で表わされるメチン化合物を得ることにより、本発明の目的が達成可能なことを見出した。

一般式 (I)

【0007】

【化3】

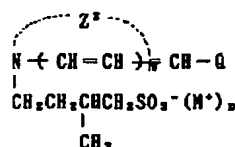


【0008】 式中、Z¹ は5ないし6員含窒素複素環を形成するに必要な原子群を表わし、nは0又は1を表わす。

一般式 (II)

【0009】

【化4】



【0010】 式中、Z² は5ないし6員含窒素複素環を形成するに必要な原子群を表わし、Qはメチン化合物を形成するに必要な基を表わす。M⁺ は1価の陽イオンを表わし、mは0又は1を表わす。pは0又は1を表わす。

4

1-d) オキサゾール)、オキサゾリン核 (例えば、
4, 4-ジメチルオキサゾリン)

【0014】セテナゾール核（例えば、4-メチルセテナゾール、4-ニトロセテナゾール、4-フェニルセテナゾール）、ベンゾセテナゾール核（例えば、ベンゾセテナゾール、5-クロロベンゾセテナゾール、5-ニトロベンゾセテナゾール、5-メトキシベンゾセテナゾール、5-ヒドロキシベンゾセテナゾール、6-ニトロベンゾセテナゾール、5-クロロ-6-ニトロベンゾセテナゾール）、ナフトセテナゾール核（例えば、ナフト〔2, 1-d〕セテナゾール、ナフト〔1, 2-d〕セテナゾール）、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3-ジエチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-シアノインドレニン、3, 3-ジメチル-6-ニトロインドレニン、3, 3-ジメチル-5-ニトロインドレニン、3, 3-ジメチル-5-メトキシインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-クロロインドレニン）

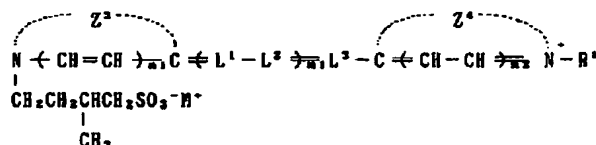
〔0015〕イミダゾール核〔例えば、1-アルキルイミダゾール、1-アルキル-4-フェニルイミダゾール、1-アルキルベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5、6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-メトキシベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-フルオロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-アルキルナフト〔1, 2-d〕イミダゾール、1-アリル-5、6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アリル-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アリールイミダゾール、1-アリールベンゾイミダゾール、1-アリール-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アリール-5、6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アリール-5-メトキシベンゾイミダゾール、1-アリール-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アリールナフト〔1, 2-d〕イミダゾール、前述のアルキル基は炭素原子1~8個のもの、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の無置換アルキル基やヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）が好ましい。特に好ましくはメチル基、エチル基である。前述のアリールは、フェニル、ハロゲン（例えばクロロ）置換フェニル、アルキル（例えばメチル）置換フェニル、アルコキシ（例えばメトキシ）置換フェニルを表わす。〕、

【0016】ピリジン核（例えば、2-ピリジン、4-ピリジン、5-メチル-2-ピリジン、3-メチル-4-ピリジン）、キノリン核（例えば、2-キノリン、3-

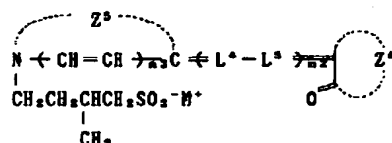
5

ーメチルー2ーキノリン、5ーエチルー2ーキノリン、6ーメチルー2ーキノリン、6ーニトロー2ーキノリン、8ーフルオロー2ーキノリン、6ーメトキシー2ーキノリン、6ーヒドロキシー2ーキノリン、8ークロロー2ーキノリン、4ーキノリン、6ーエトキシー4ーキノリン、6ーニトロー4ーキノリン、8ークロロー4ーキノリン、8ーフルオロー4ーキノリン、8ーメチルー4ーキノリン、8ーメトキシー4ーキノリン、イソキノリン、6ーニトロー1ーイソキノリン、3, 4ージヒドロー1ーイソキノリン、6ーニトロー3ーイソキノリン)、イミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン核(例えば、1, 3ージエチルイミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン、6ークロロー1, 3ージアリルイミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン)、ベンゾテルラゾール核(例えばベンゾテルラゾール、5ーメチルベンゾテルラゾール、5ーメトキシベンゾテルラゾール)、ナフトテルラゾー*

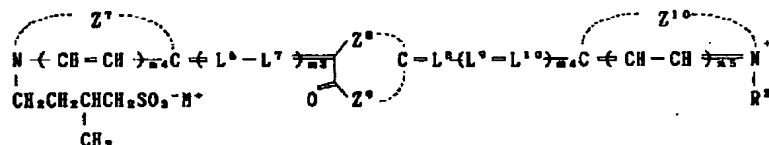
一般式 (III)



一般式 (IV)



一般式 (V)



【0019】 Z^3 、 Z^5 、 Z^7 は Z^1 と同義であり、 Z^4 、 Z^{10} は Z^2 と同義である。なお Z^3 と Z^4 は共鳴により交換し得る。 Z^6 によって形成される5ないし6員環としては次のものから誘導されるものが挙げられる。例えばロダニン核、2ーチオヒダントイン核、2ーチオキソオキサゾリジンー4ーオン核、2ーピラゾリンー5ーオン核、バルビツール酸核、2ーチオバルビツール酸核、チアゾリジンー2, 4ージオン核、チアゾリジンー4ーオン核、イソオキサゾロン核、ヒダントイン核、インダンジオン核がある。また、アセチルアセトン、マロンジニトリル、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸エチルなどから誘導される開鎖型のものであってもよい。

【0020】 Z^6 、 Z^9 によって形成される5ないし6員環は、 Z^6 によって形成される5ないし6員環から適切な位置にある。オキソ基あるいはチオオキソ基を除いた

6

*ル核(例えばナフト〔1, 2-d〕テトラゾール)、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

【0017】一般式(II)の化合物について更に詳しく説明する。 Z^2 により形成される5ないし6員の含窒素複素環は、 Z^1 の場合に示した複素環の二重結合を、一般式(II)に適合するように移動させたものが挙げられる。 Q により形成されるメチン化合物はアミジニウムイオン系を形成するもの、例えばシアニン色素(一般式(III))、双極アミド系を形成するもの、例えばメロシアニン色素(一般式(IV))、およびそれらの複合した系例えばロダシアニン色素(一般式(V))が挙げられる。

【0018】

【化5】

ものである。 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 、 L^8 、 L^9 、 L^{10} で表わされるメチン基および置換メチン基のうち、その置換基としては、例えばアルキル基(例えばメチル、エチル)、アリール基(例えばフェニル)、アラールキル基(例えばベンジル基)又はハロゲン(例えば、クロロ、プロモ)アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ)であり、またメチン鎖の置換基同志で4ないし6員環を形成してもよい。

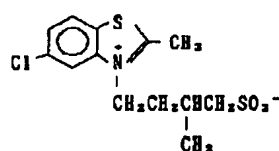
【0021】 R^1 、 R^2 で表わされる置換されていてもよいアルキル基として例えば、炭素原子1~18、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4のアルキル(無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル)、置換アルキル基、例えばアラールキル基(例えばベンジル、2ーフェニルエチ

7

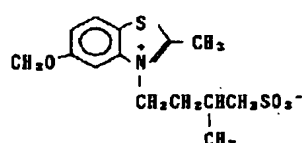
ル)、ヒドロキシアルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル)、カルボキシアルキル基(例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル)、スルホアルキル基(例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、4-スルホ-3-メチルブチル、2-(3-スルホプロポキシ)エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル)、スルファトアルキル基(例えば、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル)、複素環置換アルキル基(例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル、テトラヒドロフルフリル)、2-アセトキシエチル、カルボメトキシメチル、2-メタンスルホニルアミノエチル、アリル基)がある。また、これらの α 位のメチン基を含む環を形成してもよい。

【0022】 Z^6 により形成される5ないし6員環の置換基としては、例えばアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、複素環基が挙げられ、例えば炭素数1~18、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基)、置換アルキル基(例えばアラルキル基(例えばベンジル基、2-フェニルエチル基)、ヒドロキシアルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基)、カルボキシアルキル基(例えば、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、カルボキシメチル基)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基)、スルホアルキル基(例えば、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、2-(3-スルホプロポキシ)エチル基、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、3-スルホプロポキシエトキシエチル基)、スルファトアルキル基(例えば、3-スル

I-1



I-3



8

ファトプロピル基、4-スルファトブチル基)、複素環置換アルキル基(例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル基、テトラヒドロフルフリル基、2-モルホリノエチル基)、2-アセトキシエチル基、カルボメトキシメチル基、2-メタンスルホニルアミノエチル基、アリル基)、アリール基(例えばフェニル基、2-ナフチル基)、置換アリール基(例えば、4-カルボキシフェニル基、4-スルホフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基)、複素環基(例えば、2-ピリジル基、2-チアゾリル基)がある。

10

【0023】 n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 、 n^5 は0または1を表わし、 m^1 、 m^4 は0ないし5の整数を表わし、 m^2 、 m^3 は1ないし5の整数を表わす。 M^* で表わされる陽イオンとしては例えばプロトン、ナトリウム、カリウム、ピリジニウム、トリエチルアンモニウムなどの通常シアニン色素で知られているものが挙げられる。但し、 L^1 または L^3 が Z^3 のヘテロ環に直接結合する場合には L^1 、 L^3 はCHであり、 L^4 が Z^6 のヘテロ環に直接結合する場合には L^4 はCHであり、 L^6 が Z^7 のヘテロ環に直接結合する場合には L^6 はCHである。

20

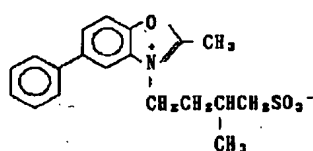
【0024】上述のQによって形成される化合物やそれらの一般的合成法については、エフ・エム・ハーマー(F. M. Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニン・ダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine dyes and related compounds-)」(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊)、デー・エム・スターマー(D. M. Sturner)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry-)」第8章、第4節、第482~515頁(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊)、などの記載を参考にすることができる。以下に化合物の具体例を示す。

30

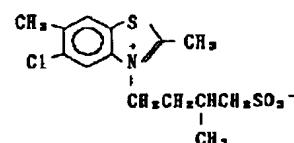
【0025】

【化6】

I-2



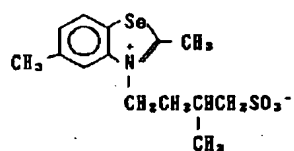
I-4



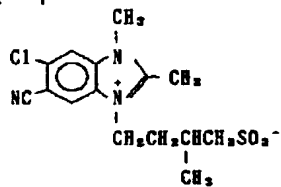
【0026】

9

I-5

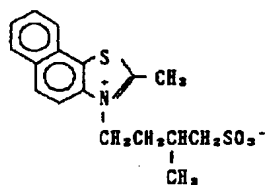


I-7

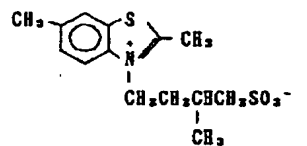


【0027】

I-9

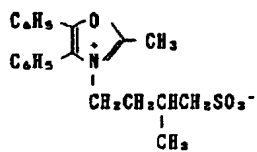


I-11

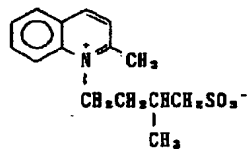


【0028】

I-13



I-15

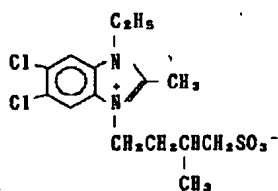


【0029】

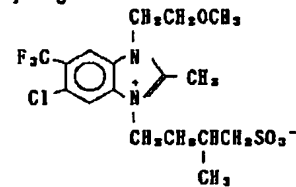
10

【化7】

I-6

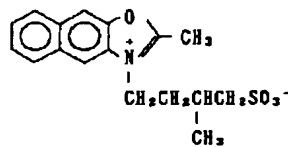


I-8

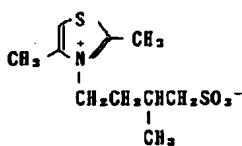


【化8】

I-10

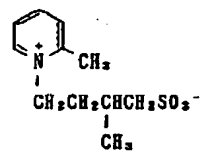


I-12

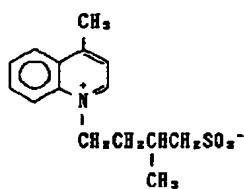


30 【化9】

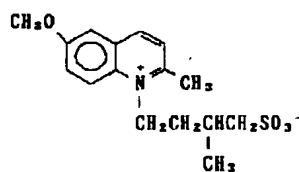
I-14



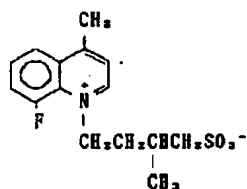
I-16



【化10】

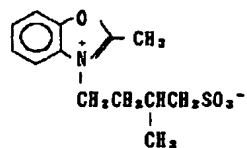
11
I-17

I-18

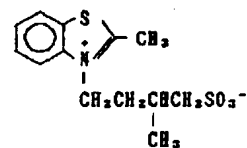


12

I-19

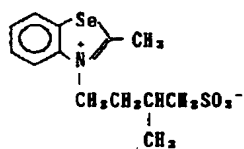


I-20



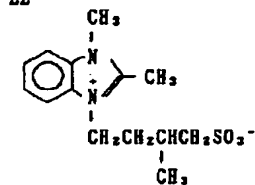
[0030]

I-21

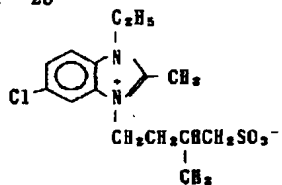


【化11】

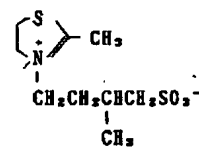
I-22



I-23



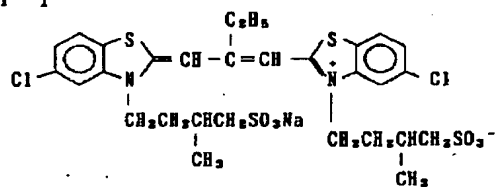
I-24



[0031]

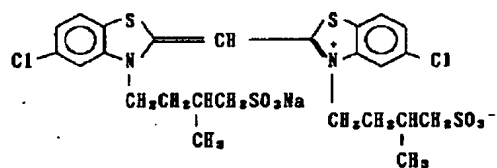
【化12】

II-1



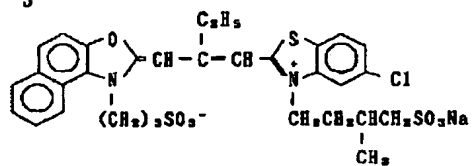
30

II-2



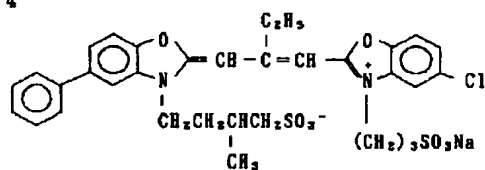
40

II-3

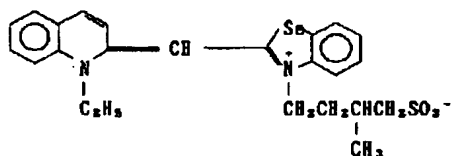


14

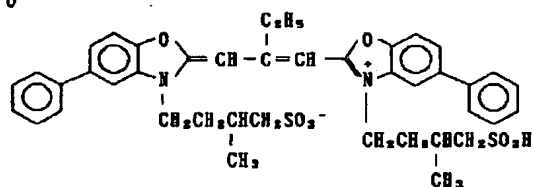
114



II-5

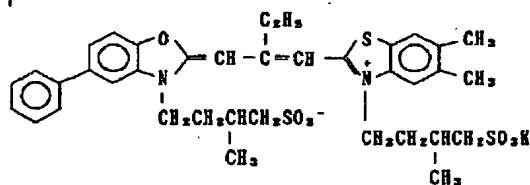


II - 6

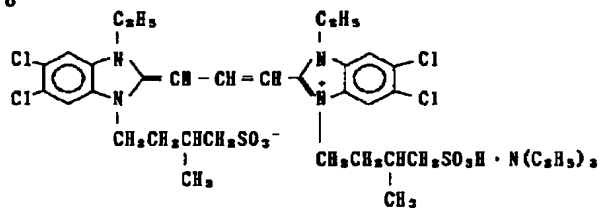


【化 1 4】

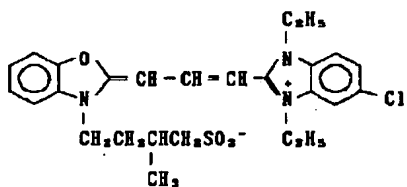
II-7



II-8



11-9

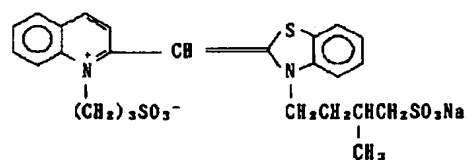


【化15】

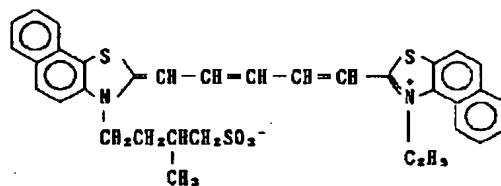
15

16

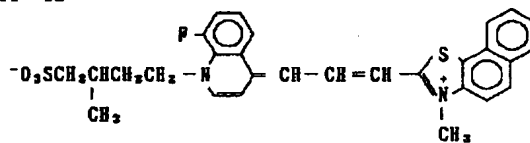
II-10



II-11



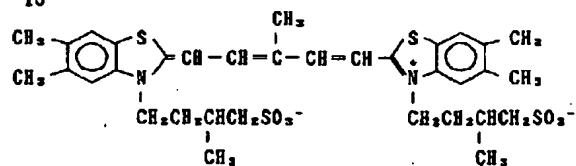
II-12



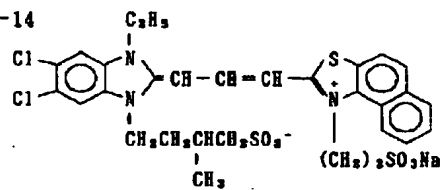
【0035】

【化16】

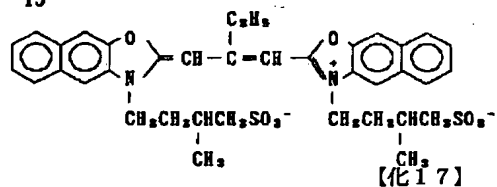
II-13



II-14



II-15



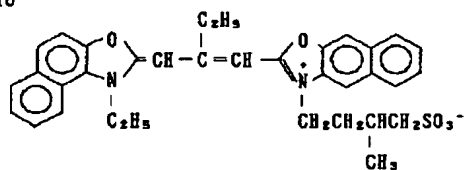
【0036】

【化17】

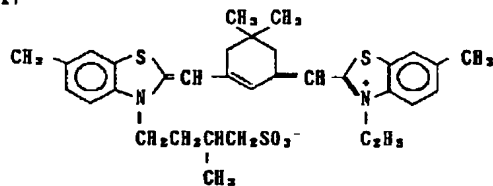
17

18

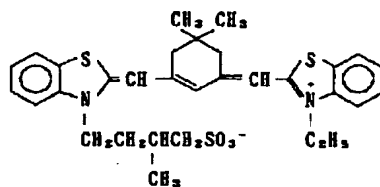
II-16



II-17



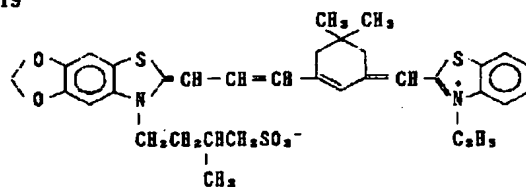
II-18



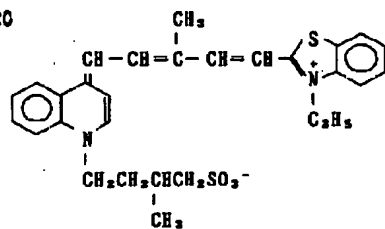
【0037】

【化18】

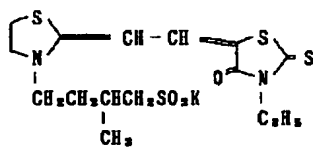
II-19



II-20



II-21

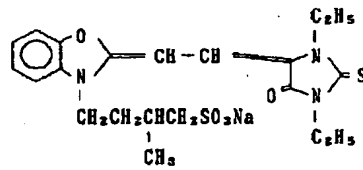


【0038】

【化19】

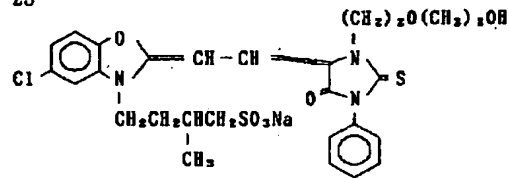
19

II-22

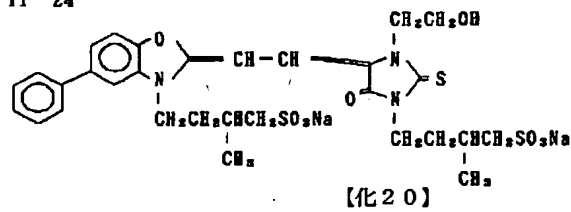


20

II-23

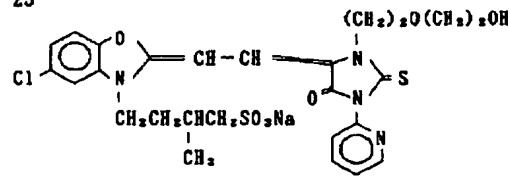


II-24

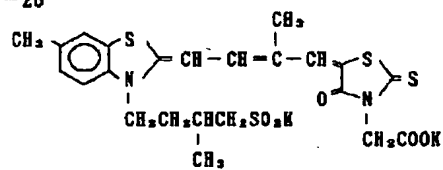


【0039】

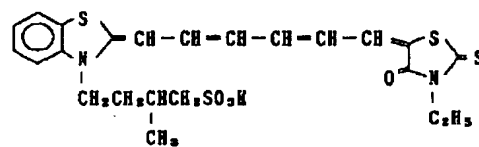
II-25



II-26

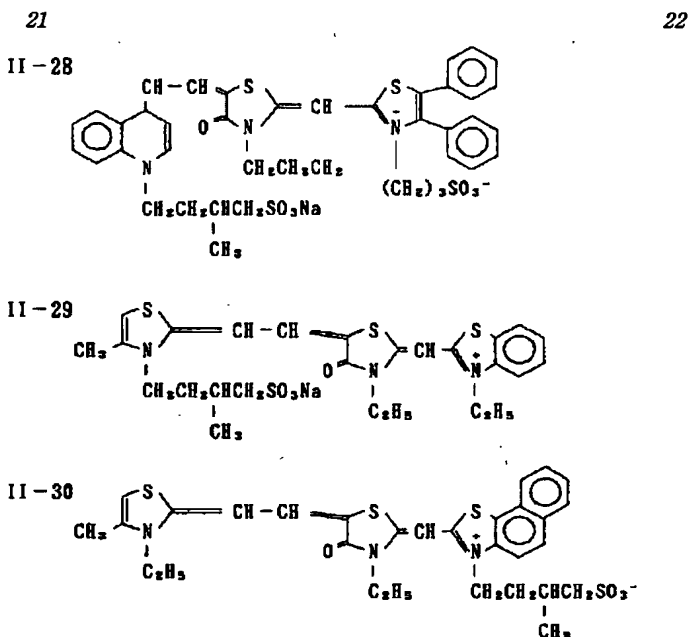


II-27



【0040】

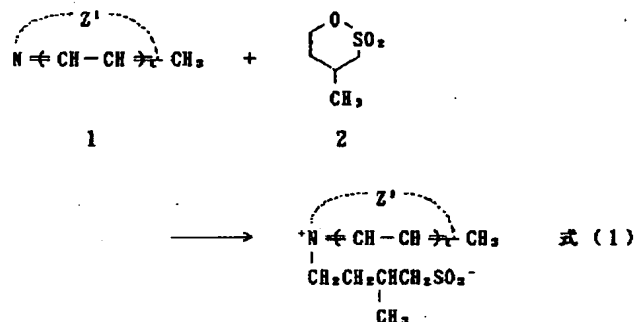
【化21】



【0041】一般式(I)で表わされる化合物は式 20* 【0042】

(1)に従って合成することができる。

* 【化22】



【0043】反応条件について詳しく説明する。反応温度は10℃ないし270℃の範囲から選ぶことができる。80℃ないし230℃の範囲が好ましく、100℃ないし200℃の範囲が更に好ましい。反応溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの極性溶媒から、アニソールやキシレンなどの非極性溶媒まで、スルトン(2)によるアルキル化を受けるものやスルトン(2)を分解させるものを除き、いかなるものを用いてもよい。又、無溶媒でもよい。原料の仕込比(2/1)は1ないし20の範囲から選ぶことができる。1ないし7の範囲が好ましく、1.5ないし4の範囲が更に好ましい。反応の際に触媒として酸あるいは塩基を用いてもよいし、用いなくてもよい。

【0044】一般式(II)で表わされる化合物は、一般式(I)で表わされる化合物を原料とし、目的とする化合物の構造に応じ他の原料と組合わせて反応を行ない合成することができる。組合わせて用いる原料の選定に関しては一般的にはエフ・エム・ハーマー(F. M. Hamer)

著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニン・ダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine dyes and related compounds)」(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊)、デー・エム・スターマー(D. M. Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」第8章、第4節、第482~515頁(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊)、などの記載を参考にすることができる。

【0045】反応条件について詳しく説明する。反応温度は-20℃ないし200℃の範囲から選ぶことができる。0℃ないし180℃の範囲が好ましく、15℃ないし160℃の範囲が更に好ましい。反応溶媒は、水およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの極性溶媒から、ベンゼ

ンやヘキサンなどの非極性溶媒までの範囲から選ぶことができる。DMFやDMSOなどの極性溶媒、メタノールやエタノールなどのアルコール類、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのニトリル類、酢酸エチルなどのエステル類、テトラヒドロフランや1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が好ましく、中でも、極性溶媒、アルコール類、ニトリル類が更に好ましく、またこれらの混合溶媒を用いることができる。反応の際に、酸あるいは塩基を用いることができる。酸および塩基の両者を混合して用いることが好ましい場合もある。酸としては無機酸および有機酸から選ぶことができ、有機酸が好ましい。特に酢酸プロピオン酸などのカルボン酸、フェノール、*m*-クレゾールなどのフェノール類が好ましい。塩基としては、無機塩基および有機塩基から選ぶことができ、有機塩基が好ましい。特にトリエチルアミンなどの三級アミンおよびピリジンなどの芳香族複素環アミンが好ましい。

【0046】

【実施例】次に本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。

実施例1

・化合物I-1の合成

5-クロロ-2-メチルベンゾチアゾール36.73g (0.2mol)と2-メチル-1, 4-ブタンスルトン30g (0.2mol)とを150℃の油浴上で8時間攪拌した。反応液を100℃まで冷却したところ、激しく攪拌しながら酢酸エチル50ミリリットルを滴下した。得られた結晶を濾別し、乾燥すると標記化合物が21.4g (収率32%) 得られた。

【0047】参考例1

・2-メチル-1, 4-ブタンスルホニルの合成

1) 4-ヒドロキシ-2-メチルブタンスルホン酸ナトリウム塩(a)の合成メタノール450ミリリットル、水700ミリリットルに亜硫酸水素ナトリウム127gを溶解し、さらに3-メチル-3-ブテン-1-オール86gとベンゾイル-*t*-ブチルパーオキシドを溶解し、水浴上に24時間加熱した。メタノール、水を減圧留去した後、さらにメタノール300ミリリットルを添加し、10分間加熱還流した。不溶物をセライト濾過し、濾液のメタノールを留去し、得られた白色結晶を冷メタノール200ミリリットルで洗浄した。

収量194g (収率94%)

2) 2-メチル-1, 4-ブタンスルトンの合成

上記白色結晶(a)194gをメタノール1000ミリリットルに溶解し、これに濃硫酸70gを加えた。これを油浴中で140℃まで徐々に加熱しながら、常圧でメタノールと生成する水を留去した。さらに昇温し、減圧下蒸留し無色透明液体を得た。

収量120g (収率80%)

沸点154℃/15mmHg

【0048】実施例2

・化合物I-2の合成

2-メチル-5-フェノールベンゾオキサゾール12.6g (60mmol)と2-メチル-1, 4-ブタンスルトン13.6g (90mmol)とを150℃の油浴上で10時間攪拌した。反応液を100℃まで冷却したところに、激しく攪拌しながら酢酸エチル300ミリリットルを滴下した。得られた結晶を濾別し、乾燥すると標記化合物が12.9g (収率60%) 得られた。

【0049】実施例3

・化合物II-1の合成

化合物I-1 1.7gとオルソプロピオン酸エチルエステル3ミリリットルを、ピリジン3.8ミリリットルと酢酸1.0ミリリットル中で、2時間加熱還流させた。反応液を冷却後、イソプロピルアルコール20ミリリットルとよう化ナトリウム2gを加え、生成した結晶をろ別した。得られた粗結晶をメタノールとイソプロピルアルコール混合溶媒200ミリリットルに溶解させ、減圧下溶媒を150ミリリットル留去した。生成した結晶をろ別し、再びメタノールとイソプロピルアルコールから再結晶させ、目的化合物0.4gを得た。

収率 22%

$\lambda_{\max} = 552.7 \text{ nm (MeOH)}$

$\epsilon = 1.10 \times 10^5$

m.p. 217~219℃ (dec)

【0050】実施例4

・化合物II-2の合成

化合物I-1 2g (6mmol)と2, 4-ジニトロクロロベンゼン608mg (3mmol)とトリエチルアミン7ミリリットル(52mmol)とを、N, N-ジメチルアセトアミド6ミリリットル中で、浴温95℃にて2時間攪拌した。反応液を空冷し、内温を20℃まで下げたところで析出した結晶を濾取した。この粗結晶をメタノール-アセトニトリルより再結晶すると、標記化合物が1g (収率44%) 得られた。 $\lambda_{\max} \text{ (MeOH)} = 428 \text{ nm} (\epsilon = 8.95 \times 10^4)$

【0051】実施例5

・化合物II-3の合成

化合物I-1 4gにDMSO8.1ミリリットルと1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)2.1gとを加え室温下攪拌してできたサスペンション水冷下3-[2-(2-エトキシ-1-ブテニル)ナフト[1, 2-d]オキサゾリオン]プロパンスルホナート4.7gとDMSO4ミリリットルとを加え更に1時間攪拌した。次いで反応液にヨウ化ナトリウム2gとアセトニトリル8ミリリットルとからなる溶液を添加して、析出した結晶を濾取した。メタノールで2回再結晶した。

収量1.95g、収率19.3%

$\lambda_{\max} \text{ (MeOH)} 535.3 \text{ nm}$

25

 ϵ_{\max} (MeOH) 1.04×10^5

【0052】実施例6

・化合物II-4の合成

1) 2-メチル-4-[2-(2-エトキシ-1-ブテニル)-3-ベンゾオキサゾリオン]ブタンスルホナートの合成

化合物I-2 18.0g (50mmol)とオルソプロピオン酸エチル17ミリリットルとをメタクレゾール40ミリリットル中で浴温120℃にて30分間攪拌した。反応液を90℃まで冷却後、酢酸エチル50ミリリットルとヘキサン50ミリリットルとを加えて攪拌し、デカンテーションを行なった。残渣にジエチルエーテル50ミリリットルを加えて攪拌すると、結晶化した。この結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム-メタノール)にて精製すると標記化合物が11.6g (52%)得られた。

2) 化合物II-4の合成

2-メチル-4-[2-(2-エトキシ-1-ブテニル)-3-ベンゾオキサゾリオン]ブタンスルホナート8.9g (20mmol)と3-(5-クロロ-2-メチル-3-ベンゾオキサゾリオン)プロパンスルホナート5.8g (20mmol)とをN,N-ジメチルアセトアミド20ミリリットル中で、浴温140℃にて2時間攪拌した。反

26

応液に酢酸エチル200ミリリットルを加えてデカンテーションをして、得られる残渣をメタノール100ミリリットルに溶解した。この溶液にヨウ化ナトリウム3.0gのアセトン100ミリリットル溶液を加えて得られる結晶を濾別した。この粗結晶をメタノール-イソプロパノールより再結晶すると標記化合物が5.7g (40%)得られた。

 λ_{\max} (MeOH) 499nm ($\epsilon 1.3 \times 10^5$)

【0053】参考例2

・光記録材料への応用

化合物II-1の2%メタノール溶液をガラス基板上にスピンコートした。塗布時は300rpm、乾燥時は1500rpmの回転数で行なった。得られた色素薄膜の厚さは100nmであった。これに半導体レーザー励起YAGS HG装置(アモコレーザー社(Amoco Laser CO)製)により光強度1mv、ビーム径100 μ m、波長532nmの光を10mm間隔で10秒間ずつ照射した。照射後、光学顕微鏡にて観測したところ、照射部位には色素膜の破壊が見られた。以上より、この色素膜が原理的には光ディスクとして機能することがわかる。

【0054】

【発明の効果】本発明は新規なメチン化合物を提供するに有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成3年8月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】

【実施例】次に本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。

実施例1

・化合物I-1の合成

5-クロロ-2-メチルベンゾチアゾール36.73g (0.2mol)と2-メチル-1,4-ブタンスルトン30g (0.2mol)とを150℃の油溶上で8時間攪拌した。反応液を100℃まで冷却したところに、激しく攪拌しながら酢酸エチル50ミリリットルを滴下した。得られた結晶を濾別し、乾燥すると標記化合物が21.4g (収率32%)得られた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】参考例1

・2-メチル-1,4-ブタンスルトンの合成

1) 4-ヒドロキシ-2-メチルブタンスルホン酸ナトリウム塩(a)の合成メタノール450ミリリットル、水700ミリリットルに亜硫酸水素ナトリウム127gを溶解し、さらに3-メチル-3-ブテン-1-オール86gとベンゾイル-t-ブチルパーオキシドを溶解し、水浴上にて24時間加熱した。メタノール、水を減圧留去した後、さらにメタノール300ミリリットルを添加し、10分間加熱還流した。不溶物をセライト濾過し、濾液のメタノールを留去し、得られた白色結晶を冷メタノール200ミリリットルで洗浄した。

収量194g (収率94%)

2) 2-メチル-1,4-ブタンスルトンの合成

上記白色結晶(a)194gをメタノール1000ミリリットルに溶解し、これに濃硫酸70gを加えた。これを油溶中で140℃まで徐々に加熱しながら、常圧でメタノールと生成する水を留去した。さらに昇温し、減圧下蒸留し無色透明液体を得た。

収量120g (収率80%)

沸点154℃/15mmHg

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】実施例2

・化合物1-2の合成

2-メチル-5-フェニルベンゾオキサゾール12.6g (60mmol)と2-メチル-1,4-ブタンスルホン13.6g (90mmol)とを150℃の油溶上で10時間攪拌した。反応液を100℃まで冷却したところに、激しく攪拌しながら酢酸エチル300ミリリットルを滴下した。得られた結晶を濾別し、乾燥すると標記化合物が12.9g (収率60%)得られた。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】実施例6

・化合物11-4の合成

1) 2-メチル-4-〔2-(2-エトキシ-1-ブテニル)-3-ベンゾオキサゾリオ〕ブタンスルホナートの合成

化合物1-2 18.0g (50mmol)とオルソプロピオン酸エチル17ミリリットルとをメタクレゾール40ミリリットル中で浴温120℃にて30分間攪拌した。反応液を90℃まで冷却後、酢酸エチル50ミリリットルとヘキサン50ミリリットルとを加えて攪拌し、デカンテーションを行なった。残渣にジエチルエーテル50ミリリットルを加えて攪拌すると、結晶化した。この結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム-メタノール)にて精製すると標記化合物が11.6g (52%)得られた。

2) 化合物11-4の合成

2-メチル-4-〔2-(2-エトキシ-1-ブテニル)-3-ベンゾオキサゾリオ〕ブタンスルホナート

8.9g (20mmol)と3-(5-クロロ-2-メチル-3-ベンゾオキサゾリオ)プロパンスルホナート5.8g (20mmol)とをN,N-ジメチルアセトアミド20ミリリットル中で、浴温140℃にて2時間攪拌した。反応液に酢酸エチル200ミリリットルを加えてデカンテーションをして、得られる残渣をメタノール100ミリリットルに溶解した。この溶液にヨウ化ナトリウム3.0gのアセトン100ミリリットル溶液を加えて得られる結晶を濾別した。この粗結晶をメタノール-イソプロパノールより再結晶すると標記化合物が5.7g (40%)得られた。

λ_{\max} (MeOH) 499nm (ϵ 1.3 \times 10⁵)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】参考例2

・光記録材料への応用

化合物11-1の2%メタノール溶液をガラス基板上にスピンコートした。塗布時は300rpm、乾燥時は1500rpmの回転数で行なった。得られた色素薄膜の厚さは100nmであった。これに半導体レーザー励起YAGSHG装置(アモコレーザー社(Amoco Laser CO)製)により光強度1mw、ビーム径100 μ m、波長532nmの光を10mm間隔で10秒間ずつ照射した。照射後、光学顕微鏡にて観測したところ、照射部位には色素膜の破壊が見られた。以上より、この色素膜が原理的には光ディスクとして機能することがわかる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 D 235/08		7252-4C		
263/32		7624-4C		
263/56		7624-4C		
263/62		7624-4C		
277/22		7019-4C		
277/64		7019-4C		
293/06		8314-4C		
293/12		8314-4C		
401/06		8829-4C		
401/14		8829-4C		
413/06		8829-4C		
413/14		8829-4C		
417/06		9051-4C		

(16)

特開平4-334369

417/14	9051-4C
421/06	9051-4C
C 0 9 B 23/00	B 7375-4H
	L 7375-4H
	M 7375-4H
G 0 3 C 1/14	7915-2H
1/22	7915-2H

(72)発明者 池川 昭彦
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 西垣 純爾
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 河田 憲
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内